التحليل الكيميائى Chemical analysis

التحليل الكيميائى يختص بتمييز العناصر المختلفة فى المادة وتقدير مكوماتها وهذا المجال يمثل الاداة التى يستخدمها الكيميائى فى أبحاثه العلمية كما انه يحل المشاكل الحسابية المتعلقة بعمليات التحليل المختلفة فى شتى مجالات العلوم البحته والتطبيقية.

ويتوقف نوع التحليل الكيميائى على مقدار الدقة المطلوبة فهو اما ان يكون تحليل ماكرونى Macro analysis حيث يستخدم (١ر. جرام من المادة الصلبة أو اكثر او عشرات المللترات من المادة السائلة ويستخدم لهذا الغرض ميزان تحليل دقته فى حدود ٢.٠ ملليجرام أو يكون التحليل ميكرونى او نصف ميكرونى Micro and semimicro analysis حيث تكون العينة المستخدمة فى حدود ١-٥٠ ملليجرام أوأمتار الملليلتر ويستخدم فى عملية الوزن ميزان كهربائى تصل دقته الى ٠٠١ر ٠ ملليجرام وتمتاز طرق التحليل الميكرونى والنصف ميكرونى الى سرعة الانجاز بجانب استعمال كميات ضئيلة من المادة المراد تحليلها.

وينقسم التحليل الكيميائى الى قسمين رئيسيين هما :-

١- تحليل وصفى: Qualitative analysis

ويختص بالتعرف على نوع المركب وهل هو مركب بسيط يتكون من ماده واحده أو مخلوط يتكون من مادتين أو أكثر. ويهتم بفصل مكونات المخلوط والتعرف عليها والكشف عن طبيعة المركب سواء كان حامضيا أو قاعديا أو متعادلا بصرف النظر عن طبيعته العنصرية أو الأيونية. كما يستخدم فى الكشف والتعرف على المركبات العضوية المختلفة بواسطة تجارب التحليل الوصفى.

٢- تحليل كمى : Quantitative analysis

ويعتنى بتقدير مكونات العينة ونسبتها إلى بعضها أو التركيب الجزئى لها وهذا النوع يلعب دورا خصبا فى مجال العديد من العلوم البحتة والتطبيقية.

ومما هو جدير بالذكر أن بعض العمليات التحليلية الكمية بسيطا والبعض الآخر معقدا وترتبط صعوبة التقدير بطبيعة وعدد المواد المراد تقديرها وفى بعض الحالات يستدعى التحليل مهارة وخبرة وفى العادة يوجد أكثر من طريقة للتقدير الخاص بأحد المكونات حيث يختار أصلحا حسب ظروف التقدير.

<u>أنواع التحليل الكمي:-</u>

١- التحليل الكمى بالحجم : Volumetric analysis

وفيه تقدر المادة بقياس حجم محلولها الذى يكافىء حجما معينا من محلول معلوم القوة – فمثلا يمكن تقدير حمض الكبريتك فى حجم معين من محلوله بمعايرته بمحلول قياسى من الصودا الكاوية أو تقدير الكبريتات فى المحلول الأرضى بمحلول قياسى من كلوريد الباريوم.

٢- التحليل الكمى بالوزن : Gravimetric analysis

وفيها تقدر المادة أو العنصر بعد فصله فى صورة مركب محدد نقى وتوزن وهذا النوع من التحليل يحتاج لدقة ومهارة قلما تتوافر للطالب المبتدىء.

٣- التحليل الضوئى: Photometric analysis

يعتمد هذا النوع من التحليل على الاثارة الناتجة من الطاقة الضوئية ويشمل الاقسام التاليه:-

أ- التحليل اللونى : Colorimetric analysis

يستخدم فى مجال الضوء المرئى حيث يقاس درجة عمق اللون والتى تمثل دالة التركيز للمحلول المجهول حيث تقارن بمحلول قياسى معلوم التركيز ، والمحلول المستخدم قد يكون ملونا أو يعطى اللون بالتفاعل مع جوهر كشاف مناسب.

ب- التحليل الطيفى Spectrophotometric analysis

حيث يتشابه مع التحليل اللونى فى الاساس العلمى أو الأجهزة المستخدمة إلا أنه يستخدم فى نطاق الضوء الغير مرئى سواء كان فى مجال الأشعة فوق البنفسجية أو الأشعة دون الحمراء.

٤- التحليل الغازى Gasometric analysis

يعتمد هذا التحليل على تحويل المادة أو أحد مكوناتها العنصرية الى غاز يقاس حجمه أو وزنه فمثلا عند تقدير الكربون فى خام الحديد يتم تأكسده الى ثانى اكسيد الكربون الذى يقدر بالوزن من خلال امتصاصه فى الجير الصودى.

٥- التحليل الكهربائى Electro gravimetric analysis

يستخدم بكثرة فى تحليل السبائك الحديدية وغيرها ويعتمد على ترسيب الفلز او أكسيده على مهبط خامل كيميائيا نظيف فى خلية كهربية ويعرف ويقدر العنصر أو أكسيده بالفرق بين وزن المهبط قبل وبعد التحليل.

٦- التحاليل الطبيعية الكيميائية Physiochemical analysis

وتجمع هذه التحاليل بين التفاعلات الكيميائية وقياس التغير فى أحد الثوابت (قد تكون طبيعية مثل الكثافة ومعامل الانكسار) أو كهربية حيث تقاس فى هذه الحالة أما بطريقة فرق الجهد أثناء التفاعل أو بقياس التوصيل الكهربائى أو بقياس الجهد المستقطب او بالطرق اللونية وهذا التحليل يأتى فى دراسة متقدمة للكيمياء التحليلية.

٧- التحليل الكروماتوجرافى Chromatographic analysis

يعتمد هذا النوع من التحليل على اختلاف المواد عن بعضها فى مخلوط فى ميلها للادمصاص Adsprption او التوزيع Partetion او التبادل الايونى .. Ion exchange خلال سطح ادمصاص او سطح ادمصاص مغلف بمذيب أو سطح ادمصاص نشط كيميائى ويشمل هذا النوع من التحليل الاقسام التالية :

أ- التحليل بالادمصاص Adsrption chromatography

حيث يحدث ادمصاص للمادة من مخلوطها على سطح الاحتزاز ومن أمثلة هذه السطوح اكسيد الالومنيوم والكازلين.

ب- التبادل الايونى:Ion exchange chromatografhy

يعتمد على تبادل الايونات بين مادة التحضير وسطح التفاعل وهو فى الغالب مادة راتنجية .

ج- الفصل التجزيئى :Partition chromatography

وذلك يعتمد على معامل التوزيع للمادة بين الطور الثابت والمذيب والطور المتحرك.

Acidimetry and Alkalimetry الحموضة والقلوية

تمثل التفاعلات التى من نوع الحموضة والقلوية اتحاد أيون الايدروجين (H^+) مع ايون الهيدروكسيد (OH^+) لتكوين الماء وفقا للمعادلة:-

$$H + OH \longrightarrow H_2O$$

ويطلق على هذا النوع من التفاعل اسم تفاعلات التعادل Neutralization reactions ومصدر أيونات الايدروجين (H^+) هو الحامض سواء كانت قوية أو ضعيفة فى تأينها أو الأكاسيد الحامضية التى تعطى أحماضا بذوبانها فى الماء أو الاملاح المشتقه من قاعدة ضعيفة جدا (الاملاح الحامضية) والتى تعطى بتحللها المائى أيونات الايدروجين وبوجه عام يطلق على المواد التى تعتبر مصدار الايونات الايدروجين فى المحلول اسم **المواد الحامضية.**

أما أيونات الايدروكسيد(OH^-) فمصدرها القلويات سواء كانت ضعيفة أو قوية التأين او الاكاسيد القاعدية والتى تعطى قواعد نتيجة ذوبانها فى الماء أو الاملاح المشتقة من حمض ضعيف جدا (الأملاح القاعدية) والتى تعطى بتحللها المائى أيونات الايدروكسيد ويطلق على مصادر أيونات الايدروكسيد إسم **المواد القاعدية.**

- وترجع قوة الأحماض والقواعد إلى النسبة بين الصورة الأيونية والصورة الجزيئية .

وفى تفاعلات التعادل تحدد نقطة التعادل Equivalent point والتى يتساوى فيها مكافائات كل من H^+ ، OH^- بواسطة الدليل المناسب من دلائل الحموضة والقلوية ، وفيسما يلى بعض التعاريف الهامة للمواد الحمضية والمواد القاعدية .

١- المواد الحامضية:

تشمل كل من الأحماض والاكاسيد الحامضية والاملاح الحامضية:

أ- الحمض: Acid

الحمض هو المادة التى تعطى بذوبانها فى الماء أيونات الايدروجين (التى توجد حقيقة فى صورة أيونات الهيدرونيوم Hydronium ion H_2O_3 ...... فمثلا تعتبر كل من H_3PO_4 , HCl ,H_2SO_4,..... وغيرها أحماض لأنها تعطى فى الماء بروتونات هيدروجين (H^+).

كما أن الحمض هو تلك المادة المستقبلة للزوج الالكترونى مثل تفاعل Ag^+ NH_3. لتكوين أيون الفضة النشادرى كما فى المعادلة:

$$Ag + NH_3 \longrightarrow Ag(NH_3)_2$$

حيث يعمل كاتيون الفضة كحمض .

والأحماض منها ما هو:-

*- **أحماض قوية:** قوى التأين (أى يوجد فى محلوله المائى فى صورة أيونية بنسبة كبيرة عن الصورة الجزيئية) مثل حمض الهيدروكلوريك HCl وحمض النتريك .. وحمض الكبريتيك H_2SO_4 .

*-**أحماض ضعيفة:** ضعيف التأين (أى يوجد فى محلوله المائى فى صورة جزيئية بنسبة كبيرة عن الصورة الآيونيه حيث أن الصورة الجزيئية تمثل النسبة العالية فى المحلول المائى للحمض) مثل حمض الخليك CH_3COOH وحمض الاكساليك $C_2H_2O_4$ وحمض الفسفوريك H_3PO_4 وغيرها.

ب- الأكسيد الحامضى: Acidic oxid

يتكون الاكسيد الحامضى نتيجة اتحاد الاكسجين بلا فلز ، ويعتبر الاكسيد الحامضى هيدريد للحمض حيث يعطى بذوبانه فى الماء الحامضى المقابل ومن أمثلة الاكاسيد الحامضية مايلى :

ثانى أكسيد الكبريت ..... SO_2 (يعطى فى الماء حمض الكبريت H_2SO_3)

ثالث أكسيد الكبريت ..... SO_3(يعطى فى الماء حمض الكبريتك H_2SO_4)

ثانى أكسيد الكربون ..... CO_2 (يعطى فى الماء حمض الكربونيك H_2CO_3)

وخامس أكسيد النيتروجين...N_2O_5 (يعطى فى الماء حمض النيتريك HNO_3)

وخامس أكسيد الفسفور.....P_2O_5 (يعطى فى الماء حمض فسفوريك H_3PO_5)

ت- الاملاح الحامضية : Acidic salt

الملح الحامضى هو الملح الناتج من تعادل قلوى ضعيف مع حامض قوى مثل كلوريد الامونيوم NH_4Cl وكبريتات الامونيوم $(NH4)_2SO_4$ وغيرها ، ويؤدى ذوبان هذا النوع من الاملاح فى الماء الى تحللها مائيا·مكونة القلوى الضعيف التأين والحامض القوى التأين أى أن المحلول الناتج يحتوى على H^+ بدرجة أعلى بكثير من أيونات OH^- ، أى أن المحلول الناتج حامض ويمكن معادلته بقلوى قوى مثل هيدروكسيد الصوديوم.

٢- المواد القاعدية :

وتشمل كل من القواعد (القلويات) والاكاسيد والاملاح القاعدية وهى كالتالى:-.

أ- القاعدة **Base**

هى المادة التى تعطى آيونات الهيدروكسيد OH^- بذوبانها فى الماء وتمثل هذه الايونات المصدر الوحيد للشحنات السالبة فى المحلول.

وتعرف القاعدة بأنها المادة المانحة للإلكترون أو هى المادة المستقبلة للبروتونات.

والقواعد قد تكون قوية ومن أمثلتها أيدروكسيد الصوديوم NaOH وأيوروكسيد البوتاسيومKOH وأيدروكسيد الليثيوم LiOH والبعض الأخر ضعيف التاين مثل ايدروكسيد الامونيوم NH_4OH وأيدروكسيد الرصاص $Pb(OH)_2$ وأيدروكسيد الالولومنيوم $Al(OH)_2$ وغيرها.

ب- الاكسيد القاعدى **Basic oxide**

يتكون الاكسيد القاعدى من ارتباط الاكسجين بفلز ، ويعطى الاكسيد القاعدى بذوبانه فى الماء قاعدة أو قلوى (اى انه يعطى فى المحلول المائى أيونات الايدروكسيد السالبة (OH^-) ومن أمثلة الاكاسيد القاعدية أكسيد الصوديوم Na_2O (يعطى فى الماء NaOH) وأكسيد البوتاسيوم K_2O (يعطى فى الماء KOH) وأكسيد الكالسيوم CaO (يعطى فى الماء $Ca(OH)_2$) وأكسيد الالومنيومAl_2O_3 (يعطى فى الماء$Al(OH)_2$) وغيرها.

ت- الملح القاعدى **Basic salt**

الملح القاعدى هو الملح الناتج من تعادل قاعدة قوية مع حمض ضعيف جدا مثل كربوتات الصوديوم Na_2CO_3 وبيكروبونات البوتاسيوم $NaHCO_3$ وخلات الصوديوم CH_3COONa

وغيرها ومثل هذه الاملاح القاعدية تعطى عند ذوبانها فى الماء كل من القلوى القوى والحمض الضعيف نتيجة لتحللها مائيا ونظرا لاختلاف درجة التأين بين الحمض والقلوى الناتجين فان المحلول الناتج يصبح قلوى (اى غنى بآيونات الايدروكسيد) ويمكن معادلته بحمض قوى مثل حمض الهيدروكلوريك HCl.



وعلى ذلك فإن تفاعلات التعادل تعنى حدوث التفاعل بين :

١- حمض وقلوى بصرف النظر عن كون الحامض قوى أو ضعيف التأين وكون القلوى قوى أو ضعيف التأين ويحدد نقطة التعادل فى هذه التفاعلات حسن اختيار الدليل الذى يرتبط بطبيعة المحلول عند نقطة التعادل (هل هو متعادل او حامض او قلوى) ومن الوجهة العملية يمكن أن يحدث التعادل بين حمض قوى وقلوى قوى أو قلوى ضعيف ، بين حمض ضعيف أو حمض قوى مع قلوى قوى ، اما عملية التعادل بين حمض ضعيف وقلوى ضعيف غير ممكنه من الوجهة العملية.

٢- حمض قوى مع ملح قاعدى ، وعملية التعادل بين الأحماض الضعيفة والاملاح القاعدية غير كمية وليست لها أهمية من الوجهة العملية.

٣- قلوى قوى مع ملح حامضى ، وتستبعد عمليا عملية التعادل بين ملح حامضى وقلوى ضعيف.

إذا أضيفت كميات متكافئة من حامض الكبريتيك إلى كلوريد الباريوم أو أضيف حامض الايدروكلوريك إلى الصودا الكاوية فان التفاعل يسرى حتى النهاية .

$$H_2SO_4 + BaCL_2 \rightarrow BaSO_4 + 2HCL$$

$$HCL + NaOH \rightarrow NaCL + H_2O$$

ويقال إن التفاعل يسير فى اتجاه واحد .

بالمثل فان تسخين كلورات البوتاسيوم تتحول كلية إلى كلوريد البوتاسيوم والأكسجين دون أن يتخلف عنها بقية .

$$2KCLO_3 \rightarrow 2KCL + 3O_2$$

وهناك نوع آخر من التفاعلات مثل تفاعل حمض الخليك مع الكحول الاثيلى .

$$CH_3CooH + C_2H_5oH \Leftrightarrow CH_3cooC_2H_5 + H_2o$$

حيث ينتج استر خلات الاثيل والماء حيث يتفاعلا معا وينتج حمض خليك وكحول اثيلى .

أى انه يمكن أن يحدث تفاعلان متضادان ويعرف هذا النوع من التفاعلات بالتفاعلات العكسية أو تفاعلات ذات اتجاهين ولتوضيح مثل هذه التفاعلات (أى أن التفاعل عكسى) يوضع سهمان متضادان وتمتاز التفاعلات العكسية بأنها لا تسير فى اتجاه واحد ولا تسير إلى نهاية التفاعل طالما لم نتخلص من نواتج التفاعل حيث يسير التفاعل فقط إلى حد معين وعندها يبدو التفاعل وكأنه قد توقف وعند تفاعل غاز ثانى أكسيد الكربون وغاز الهيدروجين يتكون أول أكسيد الكربون و الماء .

$$CO_2 + H_2 \Leftrightarrow CO + H_2O$$

أى انه عند تفاعل جرام جزئى من ثانى أكسيد الكربون مع جرام جزئى من الهيدروجين عند درجة حرارة ٢٠٠ م° ويبدو هذا التفاعل متوقفا عندما يتكون ٦ر جرام جزئى أول أكسيد كربون و ٦ر جرام جزئى من الماء ويتبقى من المواد المتفاعلة ٤ر جرام جزئى (من ثانى أكسيد الكربون و الهيدروجين .

	CO_2	H_2	CO	H_2O
عند بداية التفاعل (جرام جزئى)	١جرام	١جرام	صفر	صفر
عندما يبدو متوقفاً	٤ر	٤ر	٦ر	٦ر

ومن هنا يتضح أن سبب توقف التفاعل هو وجود تفاعل عكسى .

وفعلا عند مزج ثانى أكسيد الكربون مع الأيدروجين تحت الظروف السابقة ينشأ بينهما تفاعل ، ونتيجة له تتكون جزيئات من أول أكسيد الكربون والماء ، وكلما استمر سريان هذا التفاعل فان تركيز المواد المتفاعلة يقل وتتناقص تبعا لذلك سرعة التفاعل ،

وفى نفس الوقت تبدأ إمكانية حدوث التفاعل العكسى فتتصادم جزيئات أول أكسيد الكربون والماء وتتحول ثانية إلى جزيئات ثانى أكسيد الكربون والأيدروجين .

وفى بادئ الأمر عندما تكون جزيئات أول أكسيد الكربون والماء قليلة فان تصادمها مع بعضها يكون نادرا . ولكن كلما ازداد تجمع جزيئات هذه المواد يزداد احتمال تصادمها . ونتيجة لذلك تزداد سرعة التفاعل العكسى لتتساوى مع سرعة التفاعل الطردى أى انه فى كل وحدة من الزمن يكون عدد جزيئات ثانى أكسيد الكربون والأيدروجين التى تختفى مساويا لعدد جزيئات هذه المواد التى تتكون نتيجة للتفاعل العكسى وابتداء من هذه اللحظة يبقى تركيز الغازات الأربع ثابتا بالرغم من أن أكسيد الكربون والأيدروجين المتفاعلان فى بادئ الأمر لم يحدث لهما تحول كلى . ويحدث نفس الشئ إذا بدأنا بغاز أول أكسيد الكربون والماء .

وتعرف الحالة آلتي لا يتغير عندهما تركيز المواد المتفاعلة بحالة " الاتزان الكيميائى " .

وفى المثال السابق عند إضافة كمية أخرى من ثانى أكسيد الكربون يزداد تركيزه فتزداد تبعا لذلك سرعة التفاعل فى اتجاه اليمين متغلبا على التفاعل العكسى ، و نتيجة لهذا فان تركيز ثانى أكسيد الكربون والأيدروجين يبدأ فى التناقص ، أما تركيز أول أكسيد الكربون وبخار الماء فيزداد ، ويستمر هذا التغير فى التركيز حتى تصل إلى حالة اتزان أخرى تتساوى فيها سرعتان التفاعلين العكسين ولكن عند تركيزات جديدة للمواد الأربع تختلف عن التركيزات الأولى .

وتسمى عملية التغير فى التركيز التى تخل بالاتزان بعملية إزاحة أو تحريك الاتزان ويتميز الاتزان الكيميائى الحقيقى بالمميزات الأساسية التالية :-

١-تتساوى سرعتا التفاعل الطردى والعكسى مع بعضهما .

٢-الاتزان الكيميائى يبدو متحركا (اتزان ديناميكى نتيجة لتساوى سرعتا التفاعلين المتضادين وليس نتيجة لتوقف التفاعل) ، وهذا يعنى أن الوسط يتأثر بأى تغير فى ظروف التفاعل ، بحيث يزاح التركيزات المتزنة لمكونات الوسط فى أى اتجاه . وفى هذه الحالة يؤثر تغير درجات الحرارة تأثيرا كبيراً ، وفى بعض الأوساط نجد لتغيير الضغط تأثيرا آخر . كما إن إدخال كميات إضافية لإحدى مكونات التفاعل من الخارج تؤدى إلى إزاحة الاتزان وعندما يزاح الاتزان الكيميائى بتأثير الظروف الجديدة ينـ ا اتزان جديد ، يختلف عن الاتزان السابق ، فى الظروف السابقة .

٣-عند الظروف المحددة هذه (عندما لا يتغير درجة الحرارة أو الضغط .الخ) يبقى تركيز المكونات فى الوسط المتجانس دون تغير مهما طال الزمن .

٤-يمكن الوصول إلى مثل هذا الوسط المتزن بطريقتين .

(أ)أن نأخذ المواد المتفاعلة فقط بحيث يتكون ناتج للتفاعل منها وتبقى المواد كلها في حالة اتزان .

(ب)أو نأخذ ناتج التفاعل نفسه بحيث تتكون منه كميات متزنة من المواد المتفاعلة .

وفى كل حالة يحتوى الوسط المتزن على مكونات المعادلة بتركيزات تتفق مع هذه الظروف من درجة الحرارة ، دون تغيير ، عند حالة الاتزان .

☆☆☆☆☆☆

قانون فعل الكتلة : Law of mass Action

وضع هذا القانون وأج وجولدبرج .*Waag & Guldberg* سنة ١٨٦٧ وهو تناسب سرعة التفاعل مع حاصل ضرب تركيز المواد المتفاعلة وذلك على درجة حرارة معينة ويعبر عن التركيز بالجزئى جرام فى اللتر ويرمز له بقوسين ( ) .

فمثلا $A + B \Leftrightarrow C + D$

باعتبار أن المادة (A) تتفاعل مع المادة (B) وانه ينتج عنهما المادتين (C) ، (D) وان هذا التفاعل عكسى – فإذا كانت سرعة تفاعل (A) مع (B) هى V_1 وسرعة تفاعل (C) مع (D) هى V_2 .

ولما كانت سرعة تفاعل (A) مع (B) تتناسب مع التركيز .

$$V_1 = K_1 \times (A) \times (B)$$

حيث V هى معامل السرعة ( ) التركيز الجزيئى للمواد المفاعلة .

$$V_2 = K_2 \times (C) \times (D)$$

وعندما يكون المحلول متزنا تصبح $V_1 = V_2$

$$K_1 \times (A) \times (B) = K_2 \times (C) \times (D)$$

وبوضع ثوابت السرعة فى ناحية والتركيزات فى الناحية الأخرى من المعادلة .

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{(C) \times (D)}{(A) \times (B)} = K_C$$

أى عند الاتزان يكون حاصل ضرب تركيز المواد الناتجة من التفاعل مقسوما على حاصل ضرب تركيز المواد الداخلة فى التفاعل ثابتا عند درجة حرارة معينة ويسمى ثابت الاتزان على درجة حرارة معينة .

ونجد أن النسبة بين بين ثابت سرعة التفاعل الطردى إلى ثابت سرعة التفاعل العكسى مقدار ثابت هو ثابت الاتزان ويرمز له بالرمز K_C ولكل تفاعل كيميائى ديناميكى متحرك له حالة اتزان تتميز بمقدار ثابت عند درجة حرارة معينة .

(جميع عوامل الضغط P_2 ، P_1 ثابتة فيما عدا كثافة السائل d_2 ، d_1)

ويسمى المقدار $\frac{\eta}{\eta_2}$ باللزوجة النسبية ، وبمعرفة لزوجة الماء يمكن معرفة لزوجة السائل ، أما مقلوب اللزوجة $\frac{1}{\eta}$ ويسمى بالسيولة *Fluidity* ويرمز له بالرمز وهو مقياس لقابلية السائل للحركة .

وبإذابة مواد غير الكترولتية فى الماء مثل الكحول أو السكر ، وكذلك وجود مواد عالقة يؤدى إلى زيادة اللزوجة بينما تؤدى إذابة مواد الكتروليتية بتركيز صغير إلى نقص اللزوجة.

ولقد وجد أن اللزوجة تقل بمقدار ٢% تقريبا بارتفاع درجة الحرارة درجة واحدة مئوية . ويعلل هذا التأثير بأن الحرارة تزيد من قابلية الجزيئات للحركة وقد يؤدى هذا إلى انتقال جزيئات من طبقة إلى طبقة مجاورة مما يوضح أن اللزوجة يمكن اعتبارها دليل على الترابط الجزيئى فى السائل .

المحاليل Solutions

المحلول *Solution* مخلوط متجانس يتركب من مكونين على الأقل مذيب (المادة الموجودة بوفرة) ومذاب (المادة الأقل) وبالرغم من تجانسه فهو مخلوط لان تركيبه قابل للتغير . فبزيادة أو قلة كمية ملح الطعام . مثلا يمكن الحصول على عدد لا يحصى من محاليل ملح الطعام مع الماء ولكنها تامة التجانس ، ولو كانت الإذابة هنا تفاعل كيميائى لما أمكن الحصول على هذا العدد من محاليل ملح الطعام ، أضف إلى ذلك سهولة أجراء فصل مكونات المخلوط دون استعانة بوسائل كيميائية فيكفى لذلك مجرد التقطير أو التقطير الجزئى أو التبخير مثلا .

قد يتبادر إلى الذهن أن المحاليل تتكون من مذاب عطب مع الماء كمذيب ، حقيقة أن هذه حالة اغلب المحاليل بل وأهمها ولكن ماذا تسمى الروائع العطرية (الكولونيا) .
لاشك أنها محاليل فيها كل من المذيب (كحول) والمذاب (زيت عطرى) سائل وفى الحقيقة يمكن تقسيم المحاليل إلى تسعة أقسام : (١) صلب فى سائل (ملح الطعام والماء) (٢) سائل فى سائل (الدهون أو الشموع فى البنزين) (٣) غاز فى سائل (المياه الغازية) (٤) صلب فى صلب (جميع السبائك) (٥) سائل فى صلب (أنواع الجلى *gels*) (٦) غاز فى صلب (الأيدروجين فى النيكل أو البلاتين) (٧) صلب فى غاز (الدخان) (٨) سائل فى غاز (الضباب) (٩) غاز فى غاز (الهواء الجوى) .

النسبة المئوية بالوزن وهى عدد الجرامات الموجودة فى ١٠٠ جرام محلول أو

$$\frac{\text{وزن المادة}}{\text{الوزن الكلى للمحلول}} = ١٠٠$$

المحاليل المختلفة ونسبة الذوبان

أولاً :- محاليل الغازات فى الغازات :- تمتزج الغازات امتزاجـــا تامـــا ، وتعتـــبر خواص المخلوط مجموع خواص مكوناته الغازية (إذا لم يكن هناك تفاعل كيميائى بينـــهم) فنجد مثلا أن الضغط الكلى لمخلوط من الغازات = مجمـــوع الضغـــوط الجزيئيـــة للغـــازات المكونة للمخلوط كما ينص قانون دالتون للضغوط الجزئية (راجع باب الحالة الغازية) .

ثانيـاً :- محاليل الغازات فى السوائل :- يعبر عن ذوبان الغـــازات فـــى الســـوائل بمعامل الامتصاص *Absorption Coefficient* ويعرف بأنه حجـم الغـاز فـى معـدل الضغط ودرجة الحرارة الذى يكفى لتشبع ١سم^{3} من سائل ما عند درجـــة حـــرارة التجربـــة وتحت ضغط الغاز قدره .

(١) جـو $\dfrac{V_0 \text{ (حجم الغاز فى م.ض.د)}}{\text{(حجم السائل) } V \cdot P \text{ (الضغط)}}$ = (معامل الامتصاص)

العوامل التى تؤثر على ذوبان الغازات :-

أ- طبيعة الغاز :-

نجد عادة أن الغازات صعبة الإسالة مثل الأكسوجين والنتروجين شحيحة الذوبـــان ، بينما نجد أن الغازات سهلة الإسالة كذلك الغازات التى تتفاعل مع الماء تذوب بسهولة .

ب- طبيعة السائل :-

نجد أن النتروجين مثلا يذوب فى الكحول اكثر من الماء .

جـ- درجة الحرارة :-

يقل الذوبان بارتفاع درجة الحرارة حتى تصل إلى درجة الغليان فلا يوجـــد أى اثـــر تقريبا لأى غازات ذائبة (خاصة تلك الغازات التى تذوب بقلة) إلا انه لوحظ أن بعض الغازات الخاملة تزداد قابليتها للذوبان بارتفاع درجة الحرارة .

د- الضغط :- قانون هنرى Henry's Law

تتناسب كتلة الغاز m التى تذوب فى حجم معين من سائل تناسبا طرديا مـــع ضغـــط الغاز P ثابت

$$m \propto p \ , m = kp \ , k = \frac{m}{p} , k = \text{ثابت}$$

ويؤدى قانون هنرى إلى أن حجم الغاز المذاب يكون ثابتا ولا يتوقف على ضغط الغــاز وذلك لأنه عند ضغط P تكون كتلة الغاز المذابة m كثافته d أى أن الحجم $V = \frac{m}{d}$ وعند ضغط $2P$ تكون كتلة الغاز المذابة $2m$ كثافته $2d$ ى أن الحجم $V = \frac{2m}{2d}$

أو بمعرفة أن

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

حيث P = الضغط ، V = الحجم ، m كتلة الغاز ، M الوزن الجزيئى الثابت الجزيئـــى للغاز ، T درجة الحرارة المطلقة (باب الغازات) نجد أن :-

$$V = \frac{m}{M} \cdot \frac{PT}{P} = \frac{m}{P} \cdot \frac{RT}{M}$$

وبما أن $\frac{m}{P}$ ثابت من قانون بويل ، m ثابت ، M ثابت وعند ثبوت درجة الحرارة T فإن حجم الغازات ثابت .

ويحيد قانون هنرى مثل معظم قوانين الغازات فى درجات الحرارة المنخفضة وتحت الضغوط العالية .

هـ- وجود مواد ذائبة :.

نجد أن ذوبان الغازات فى المحاليل تقل من السوائل النقية ويســمى هـذا التـأثير *Salting out* وذلك بسبب بعض جزيئات السائل حول الأيونات *Hydration of Ions* .

☆☆☆☆☆☆☆

ثالثاً :- محاليل السوائل فى السوائل :-

يمكن تقسيم محاليل السوائل فى السوائل إلى ثلاثة أنواع وذلك حسب قابلية كل مــن المذيب والمذاب بالامتزاج مع بعضها .

١-محاليل تامة الامتزاج Completely miscible

وفى هذه الحالة يمتزج كل من المذيب والمذاب مع بعضهما البعض بجميع النســب امتزاجا كاملا مثل الكحول والماء أو الأسيتون والماء .

٢-محاليل محدودة الامتزاج Partially miscible

وفى هذه الحالة كل من السائلين فى الآخر بمقدار محدود ى أن كمية محدودة مــن السائل تذوب فى السائل الآخر وذلك مثل الأثير والماء أو الفينول والماء .

٣-محاليل عديمة الامتزاج Completely immiscible

وفيها لا تمزج السوائل مع بعضها البعض وتكون قابلية ذوبان السائل فــى السـائل الآخر تكون معدومة أو قليلة للغاية حيث يمكن إهمالها وذلك مثل الماء والبروموبنزين .

محاليل السوائل تامة الامتزاج *COMPLETELY MISCIBLE*

درجة ذوبان السوائل فى بعضها البعض تتوقف على درجة الحرارة ونـــوع الســـائل فإذا كانت الخواص الكيميائية لسائلين متقاربة من بعضها البعض تزداد قابليتـــها للذوبـــان ويمكن اعتبار كل منهما مذيب ومذاب فى نفس الوقت وكما ســـبق توضيحـــه أن جزيئـــات السائل تريد الانفلات من بعضها والانطلاق فى الفضاء الخارجى لتكوين أبخره وهذه إحـــدى خواص السوائل ولقياس قابلية انفلات الجزيئات تقاس بالضغط البخارى .

الضغط البخارى للمحاليل :-

إذا وضع محلول سائلين A , B وهما تاما الامتزاج فى أناء مغلق فإن الحيز الـــذى أعلى المحلول يحتوى على بخار للسائلين وعند افتراض أن بخار الســـائلين يســـلك ســـلوك الغاز المثالى فإن الضغط الكلى للمحلول (أ) يساوى مجوع الضغـــوط البخاريـــة الجزئيـــة للسائلين حيث يكون $P = P_A + P_B$

حيث P_A الضغط البخارى للسائل A

حيث P_B الضغط البخارى للسائل B

ويتوقف الضغط البخارى الكلى للمحلول على نسبة كل من السائلين فـــى المحلـــول ويمكن تقسيم هذه المحاليل طبقاً لتغير ضغطهما البخارى مع التركيز إلى نوعين هما .

أ- **المحاليل المثالية** *Ideal Solution*

ب- **محاليل غير مثالية** *Non Ideal Solution*

أ- المحاليل المثالية :-

والمحلول المثالى هو محلول سائلين أو أكثر فى حالة امتزاج كامل وحيث لا تتـــأثر قوى التجاذب الموجودة بين جزيئات ى سائل بوجود جزيئات السائل الآخـــر مـــن الانفـــلات والتحول إلى الحالة الغازية وتمتاز المحاليل المثالية بالمميزات التالية :-

١-عند مزج سائلين فان جزيئاتها لا تتأثر ببعضها البعض وتبقى كما هى فى حالة الســـائل النقى .

٢-عند مزج السائلين لا يحدث تغيير فى درجة حرارة المحلول .

٣-لا تتغير الحجوم النهائية عن مجموع الحجوم للسائلين منفردين .

٤-الخواص الطبيعية للمحلول تكون وسطا بين خواص السائلين المكونين للمحلول .

٥-تتبع هذه المحاليل قانون راؤولت .

والجدير بالإشارة بأن هذه المحاليل قليلة جدا ولكن عادة يطلق على المحاليل التى تقترب منها بالمحاليل المثالية



CHEMICAL ENERGY الطاقة الكيميائية

يعبر عن الطاقة طبقا لنوعها فقد تكون طاقة وضع أو طاقة ضوئية أو طاقة حركة أو طاقة كهربائية وقانون بقاء الطاقة يوضح أن الطاقة لا تختفى ولكنها تتحول إلى صورة أخرى من صور الطاقة .

والطاقة الكيميائية نوع من أنواع الطاقة توجد فى العناصر أو المركبات فى صورة طاقة داخلية أو ذاتية وهذه الطاقة يمكنها أن تتحول إلى طاقة حرارية والعكس صحيح .
فعند تفاعل (A) مع (B) ينتج $(C) + D$ والمواد D, C, B, A لها طاقة ذاتية خاصة لكل مادة وهى تختلف عن بعضها البعض .

$$A + B \rightarrow C + D$$

قد تكون الطاقة الناتجة من المواد الداخلة فى التفاعل مساوية لكمية الطاقة المنطلقة من التفاعل وبالتالى لا يحدث ى امتصاص أو انطلاق ى طاقة .
والافتراض الثانى أن تكون الطاقة الناتجة من التفاعل اكبر من الطاقة الذاتية للمواد
والافتراض الثالث أن نجد الطاقة الذاتية للمواد الناتجة من التفاعل اكبر من طاقة المواد الداخلة فى التفاعل .

وعلى ذلك فان التفاعل الكيميائى قد يصحبه انطلاق طاقة ويسمى تفاعل طارد للحرارة *Exothermic reaction* أو التفاعل يصحبه امتصاص حرارة فيسمى تفاعل ماص للحرارة *Endothermic reaction* وأنواع الحرارة متنوعة منها .

☆☆☆☆☆☆☆

حرارة التفاعل : Heat Reaction

دلت التجارب على أن الناتج الحرارى الذى يصاحب ى تغير كيميائى ثابت القيمة وذلك بالنسبة لكمية معينة من المواد المتفاعلة ، وتعرف حرارة التفاعل بأنها كمية الحرارة المنطلقة (أو الممتصة) أثناء تفاعل الأوزان الجزيئية بالجرام من المواد المتفاعلة كما توضحها المعادلة الخاصة بالتفاعل . ويعبر عناه بالسعرات الحرارية ، والسعر هو كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من الماء درجة مئوية واحدة والسعر الكبير ١٠٠٠سعر صغير ى أن الكمية اللازمة لرفع درجة حرارة كيلو جرام من الماء ...... الخ.
وكثيرا ما نذكر حرارة التفاعل فى المعادلة كالآتى :-

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 = 94.800\ Cals$$

يعنى ذلك أن ١٢ جم كربون تتحد مع ٣٢ جم أكسجين فتنتج ٤٤ جم ثـانى كربون مع انطلاق ٩٤٨٠٠ سعرا حراريا .

وتتوقف حرارة التفاعل على طبيعة المواد المتفاعلة والمواد الناتجة مـن التفـاعل فتختلف كمية الحرارة الناتجة من تفاعل ١٢ جم كربون مع الكمية المكافئة مـن الأكسـجين تبعا لنوع الكربون فهى فى حالة الجرافيت ٩٤٨٠٠سعرا وبالنسبة للفحـم النقـى ٩٧٦٠٠ سعرا ومعروف أن الفحم والجرافيت صورتان أصليتان للكربون . كذلك يتحـد الأيدروجيـن بالأكسجين لتكوين الماء وتنطلق كمية من الحرارة تختلف تبعا لاختلاف طبيعة الماء المتكون طبقا للمعادلتين :

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O(gas) + 115.640\,Cals$$

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O(Liq) + 136.540\,Cals$$

ومن ثم يجب توضيح طبيعة المواد الداخلة والناتجة عن التفاعل ضد كتابة حـرارة التفاعل ، بيد انه من الناحية العملية تحسب حرارة التفاعل على افتراض وجود جميع المواد طبقا لحالتها الطبيعية على درجة الحرارة العادية .

☆☆☆☆☆☆☆

حرارة الروابط : Heat Linkages

واضح من المعادلة الخاصة بتفاعل الكربون مع الأكسـجين لتكويـن ثـانى أكسـيد الكربون اختلاف ناتج الحرارة باختلاف صورة الكربون التأصلية فهى اقل فى حالة الجرافيت وباستعمال الماس وهو صورة تأصلية ثالثة للكربون كانت حرارة التفاعل اقـل منـها فـى الجرافيت ، ولا شك أن الكربون فى صورة الماس مركب من ذرات كربون مرتبطة ببعضـها بروابط معينة معقدة ، وعندما تحترق هذه متحولة إلى ثانى أكسيد الكربون يلزم تفريقها عن بعضها وهذه العملية يلزمها طاقة ومن ثم فان حرارة احتراق الكربون المتبلور فى صـورة الماس أو الجرافيت تكون اقل من احتراق الكربون غير المتبلور .

☆☆☆☆☆☆☆

حرارة الاحتراق :- Heat of Combustion

عند احتراق عنصر أو مركب فان "الحرارة الناتجة عن احتراق جـزئ جـرام منـه احتراقا تاما (يشترط وجود وفرة من الأكسجين) تسمى بحرارة الاحتراق".

التفاعلات الطاردة للحرارة والماصة لها :-

تضمنت الأمثلة السابقة مركبات صاحب تكوينها إنتاج للحرارة ، ولكن هناك مركبـات يصحب امتصاص للحرارة وتسـمى المركبـات الأولـى ***Exothermic Compounds*** والثانية ***Endotherm*** وتسمى التفاعلات طاردة للحرارة وماصة للحرارة على التوالى .

تعتبر معرفة ما إذا كان يصحب تكوين المركب إنتاج حرارة أو امتصاص حرارة من الأهميـة بمكان ، لان ذلك يمكن استنتاج مدى ثبات المركب فى ظروف الحرارة المختلفـة فـالمركب الذى يصحب تكوينه امتصاص حرارة يحتوى على طاقة اكبر مما تحتويه العناصر المكونـة له ، وطبقا لقاعدة لى شاتلييه (سيأتى ذكرها فيما بعد) أن مثل هذا المركب يحتاج إلى حرارة عالية لتكوينه ومن ثم يصبح ثابتا فى درجات الحرارة العالية اكثر من ثبات تلك التى يلزمـها حرارة اقل – وعلى العكس من ذلك فان المركبات التى يصحب تكوينها إنتاج حرارة تكـون ثابتة على درجات الحرارة المنخفضة فقط .

حرارة الذوبان :-

يصحب عملية إذابة مادة ما امتصاص فى الحرارة عادة ، وان كان هناك بعض الحالات التـى يصاحبها انطلاق فى الحرارة ، وعموما فان حرارة الذوبان تتأثر بحالة المذاب حتـى إنـها تصبح معقدة فى حالة إذابة محاليل الالكتروليتات .

وحرارة الذوبان هى "كمية الحرارة الناتجة عن إذابة جزئ جرام من المادة المذابة فى قـدر من المذيب يكفى لتشعبها ".

حرارة التعادل :- Heat of Neutralisation

وجد انه عند إجراء التعادل بين الأحماض والقواعد ينبعث قدر من الحرارة وانـه إذا استعملت الأوزان المكافئة بالجرام وكانت المحاليل مخففة (حتى لا تؤثر حـرارة التخفيـف على الحرارة الناتجة) وكانت الأحماض والقواعد المستعملة قوية فان حرارة التعادل تكـون ثابتة بالنسبة لها جميعا مهما اختلف نوع الحامض أو القاعدة وهى تساوى ١٣٧٠٠سـعرا ، فمثلا :-

$$HCL + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O + 13.7 Cals$$

$$HCL + KOH \rightarrow KCl + H_2O + 13.7 Cals$$

$$HNO_3 + NaOH \rightarrow NaNO_3 + H_2O + 13.7 Cals$$